



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

RECEIVED

In re Application of:

Magalie ROY-AUBERGER et al.

Examiner: Jafar F. Parsa

NOV 10 2003

Serial No.: 10/075,235

Group Art Unit: 1621

TECH CENTER 1600/2900

Filed: February 15, 2002

Title: PROCESS FOR SYNTHESISING HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF
A CATALYST COMPRISING A GROUP VIII METAL SUPPORTED ON
SILICA-ALUMINA

#7
11/24/03

**SUBMISSION OF FOREIGN PRIORITY DOCUMENT AND ENGLISH
TRANSLATION THEREOF UNDER 37 C.F.R. 1.55(4)**


Mail Stop
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Attached is another certified copy of Applicants' French priority application 01/02.241
filed February 16, 2001 and an accurate English translation of said application.

In view of these submissions, Applicants are entitled to a filing date of February 16, 2001
for the above-identified application.

Respectfully submitted,


I. William Millen, Reg. No. 19,544
Attorney/Agent for Applicant(s)

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza 1, Suite 1400
2200 Clarendon Boulevard
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410
Attorney Docket No.: PET-1987
Date: November 5, 2003
IWM:pdf K:\PET\1987\REPLY.doc

BEST AVAILABLE COPY



4769/FA

R E P U B L I Q U E F R A N Ç A I S E



(2)

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 DEC. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg.
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 250899

REMISE DES PIÈCES DATE <u>16/02/01</u> LIEU <u>qg</u> N° D'ENREGISTREMENT 0102241 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 16 FEV. 2001		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE François ANDREEFF Ingénieur en Chef au Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4 avenue du Bois-Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE		
Vos références pour ce dossier (facultatif) FA/KC				
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie				
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale		N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
Demande de brevet initiale		N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES EN PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UN METAL DU GROUPE VIII SUPPORTÉ SUR SILICE-ALUMINE				
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation <u> </u> N° <u> </u> Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> Pays ou organisation <u> </u> N° <u> </u> Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> Pays ou organisation <u> </u> N° <u> </u> Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
5 DEMANDEUR		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
Prénoms				
Forme juridique		Organisme professionnel		
N° SIREN				
Code APE-NAF				
Adresse	Rue	1 et 4 avenue du Bois-Préau		
	Code postal et ville	92852	RUEIL-MALMAISON CEDEX	
Pays		France		
Nationalité		Française		
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 60 00		
N° de télécopie (facultatif)				
Adresse électronique (facultatif)				

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU <i>99</i> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <i>16109101</i> 0102241		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)					
6 MANDATAIRE					
Nom		ANDREEFF			
Prénom		François			
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	1 et 4 avenue du Bois-Préau			
	Code postal et ville	92852	RUEIL-MALMAISON CEDEX		
N° de téléphone (facultatif)					
N° de télécopie (facultatif)					
Adresse électronique (facultatif)					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée			
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>			
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non			
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE Département de la Seine-Saint-Denis  FRANÇOIS ANDREEFF Ingénieur Principal		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M MARTIN 	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE

LIEU

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 W / 250899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FA/KC	
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation	
		Date	N°
		Pays ou organisation	
		Date	N°
		Pays ou organisation	
		Date	N°
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		ENI S.p.A.	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Piazzale E. Mattei, I	
	Code postal et ville	ROME	
Pays		ITALIE	
Nationalité		ITALIENNE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Via Laurentina 449	
	Code postal et ville	ROME	
Pays		ITALIE	
Nationalité		ITALIENNE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Département		M MARTIN	
FRANÇOIS ANDREEFF			

La présente invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant $\text{CO}-(\text{CO}_2)-\text{H}_2$ (c'est à dire un mélange comprenant du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et éventuellement du dioxyde de carbone, appelé gaz de synthèse). Ce procédé comprend la mise en œuvre d'un catalyseur comprenant au moins un métal du

5 groupe VIII, de préférence le cobalt, supporté sur une silice-alumine, préparée par co-précipitation et calcinée à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures, de manière à présenter une surface spécifique inférieure à 260 m^2/g .

10 ART ANTERIEUR

Il est connu de l'homme du métier que le gaz de synthèse peut être converti en hydrocarbures en présence de catalyseur contenant des métaux de transition. Cette conversion opérée à haute température et sous pression est connue dans la littérature sous le nom de synthèse

15 Fischer-Tropsch. Ainsi des métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments tels que le fer, le ruthénium, le cobalt et le nickel catalysent la transformation de mélanges $\text{CO}-(\text{CO}_2)-\text{H}_2$ (c'est-à-dire un mélange de monoxyde de carbone, d'hydrogène et éventuellement de dioxyde de carbone, appelé gaz de synthèse) en hydrocarbures liquides et/ou gazeux.

20 Différentes méthodes ont été décrites et développées dans l'art antérieur, qui sont destinées à améliorer la préparation de catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt supporté sur différents supports. Les plus utilisés étant l'alumine, la silice et le dioxyde de titane, parfois modifiés par des éléments additionnels.

25 Le brevet WO 99/39825 décrit l'utilisation d'un support comprenant une base de dioxyde de titane à laquelle est incorporée un liant constitué de silice et d'alumine. Les propriétés mécaniques du catalyseur ainsi obtenu sont améliorées en particulier pour une utilisation en réacteur triphasique, généralement appelé réacteur slurry. Le plus souvent ce réacteur est du type colonne à bulle, également appelé slurry bubble column selon la terminologie

30 anglosaxonne.

Le brevet WO 99/42214 décrit l'addition d'un élément stabilisant à un support de catalyseur partiellement soluble en milieu aqueux acide ou neutre choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, la magnésie, utilisé pour la préparation d'un catalyseur actif en synthèse Fischer-Tropsch. Le

35 support préféré est l'alumine .

Le stabilisant peut être choisi dans le groupe constitué par : Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni et/ou La. Il permet de diminuer sensiblement la solubilité du support dans des solutions aqueuses acides ou neutres. Le stabilisant préféré est la silice, ajoutée sous forme de composé organique du silicium par dépôt sur le support d'alumine préformé ; on ajoute au moins 0,06, et au plus 2,8 atome de silicium par nanomètre carré de support .

10 Les catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt décrits dans l'invention précitée et mis en œuvre dans un réacteur triphasique peuvent conduire à des pertes excessives de catalyseur dans les cires paraffiniques produites, ceci par formation de fines submicroniques. Les pertes en catalyseur exprimées en cobalt peuvent atteindre 50 mg de cobalt par kilogrammes de cires.

15 Les brevets US 5169821 et US 5 397 806 décrivent l'inclusion de silicium, zirconium ou tantale dans un catalyseur à base de cobalt supporté sur TiO₂ sous la forme d'anatase pour le stabiliser vis à vis de la régénération à haute température.

20 Le brevet WO 96/19289 décrit l'utilisation d'un catalyseur pour la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbure à base de cobalt, ruthénium ou fer supporté sur un aluminosilicate cristallin mésoporeux ayant une structure poreuse bien particulière.

25 Le brevet US 4 497 903 décrit l'incorporation de cobalt dans les couches cristallines d'un aluminosilicate. Le catalyseur ainsi obtenu est actif pour la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures liquides principalement constitués d'hydrocarbures branchés à fort indice d'octane.

30 Les brevets ci-avant concernent la stabilisation de supports utilisés pour la production de catalyseurs de conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures . Des brevets antérieurs doivent également être cités .

35 Le brevet US 4.013.590 décrit la stabilisation de supports oxydes, notamment d'alumine par addition de composés organiques du silicium séchage et décomposition thermique . Les quantités de silicium ajoutées rapportées à l'alumine correspondent à 1 à 6 atomes de silicium par nanomètre carré . les supports ainsi obtenus ont des propriétés mécaniques améliorées et sont utilisés en postcombustion automobile .

La demande de brevet européen 0.184.506 décrit la fabrication de supports de catalyseurs constitués d'agglomérés d'alumine stabilisés par addition de silice en solution aqueuse, séchage et décomposition thermique, présentant des propriétés mécaniques améliorées,

notamment en termes de formation de particules fines par attrition . Ces supports sont utilisables en hydrotraitement, hydrocraquage, hydrogénation, déshydrogénation d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques .

- 5 Le brevet US 5 045 519 décrit un procédé de préparation de silice-alumine conduisant à un produit de haute pureté, stable thermiquement. La préparation est réalisée par hydrolyse d'un alcoxyde d'aluminium et addition simultanée ou successive d'acide orthosilicique préalablement purifié par échange ionique. Les silice-alumines obtenues sont utilisables comme support de catalyseur en désulfuration, en catalyse DeNOx, en oxydation, en hydrocraquage, en
10 hydrocraquage doux, en catalyse de post-traitement automobile, en isomérisation.

La présente invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, éventuellement du dioxyde de carbone, en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII, de
15 préférence le cobalt, supporté sur une silice-alumine particulière décrite ci-après. Le catalyseur est de manière préférée utilisé en suspension dans une phase liquide dans un réacteur triphasique de type autoclave parfaitement agité ou colonne à bulle (slurry bubble column). Il est également adapté à une utilisation en lit fixe.

- 20 Le demandeur a découvert que l'utilisation d'un support silice-alumine préparée par coprécipitation d'au moins un composé soluble d'aluminium et d'au moins un composé de silicium, lavage, séchage et calcination à une température élevée et pendant un temps suffisant pour favoriser les interactions entre l'alumine et la silice (liaisons Al-O-Si), permet après imprégnation d'au moins un métal du groupe VIII, de préférence le cobalt, d'obtenir un
25 catalyseur particulièrement actif dans la procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Par ailleurs ledit catalyseur présente des propriétés mécaniques améliorées, notamment lorsqu'il est de préférence mis en œuvre en suspension dans une phase liquide dans un réacteur triphasique, ainsi qu'une meilleure résistance aux phénomènes d'attrition.

30

- Par coprécipitation la demanderesse entend un procédé par lequel au moins un composé d'aluminium soluble en milieu neutre ou acide comme décrit ci-après, au moins un composé de silicium comme décrit ci-après, sont mis en contact, simultanément ou séquentiellement, en présence d'au moins un composé précipitant et/ou coprécipitant de façon à finalement
35 obtenir une phase mixte essentiellement constituée de alumine-silice hydratée laquelle est

éventuellement homogénéisée par agitation intense, cisaillement, broyage colloïdal ou encore par combinaison de ces opérations unitaires .

Comme il est décrit ci-après la demanderesse distingue les procédés de coprécipitation vraie, à partir de solutions ou par réaction d'une solution vraie et d'une suspension colloïdale submicronique par exemple d'acide silicique, en présence d'au moins un agent minéral précipitant, d'avec les procédés de coprécipitation séquencée, où un premier composé soluble en milieu acide, d'aluminium, est précipité sous forme d'hydroxide, d'oxohydroxyde ou encore d'hydroxycarbonate à partir d'un sel hydrosoluble ou encore d'un alcoxyde ou alcoolate d'aluminium puis est mélangé avec un deuxième composé de silicium et, simultanément ou consécutivement, est additionné d'au moins un agent précipitant comme ci-après . Le composé de silicium est lui même choisi dans le groupe formé par l'acide silicique, le Ludox sous forme ammoniacale, les silicates d'ammonium quaternaires décrits dans la demande de brevet européen précitée, purs ou en mélange . Les deux modes de réalisation ci-avant constituent les procédures de coprécipitation les plus connues de l'homme de métier .

Une troisième procédure consiste à préparer par précipitation au moins un composé d'aluminium, hydroxyde, oxohydroxyde, hydroxycarbonate puis à le mélanger avec au moins un composé de silicium tel qu'un acide silicique en solution aqueuse ou encore sous forme d'une suspension colloïdale submicronique, ou hydrosol . Le mélange obtenu est alors homogénéisé à l'échelle micronique et de préférence à l'échelle nanométrique par agitation intense, cisaillement, broyage colloïdal ou combinaison de ces opérations unitaires connues de l'homme de métier . ce mode de réalisation est assimilé à une coprécipitation séquencée .

La silice-alumine utilisée dans le procédé selon l'invention est de préférence une silice-alumine homogène à l'échelle du micromètre et dans laquelle la teneur en impuretés anioniques (par exemple SO_4^{2-} , Cl^-) et cationiques (par exemple Na^+) est de préférence inférieure à 0,1% poids, de manière plus préférée inférieure à 0,05 % poids.

La silice-alumine utilisée dans le procédé selon l'invention est préparée par coprécipitation comme il a été dit ci avant .

A titre d'exemple, le support silice-alumine utilisé dans le procédé selon l'invention peut être préparé par coprécipitation vraie en conditions opératoires stationnaires maîtrisées (pH, concentration, température, temps de séjour moyen) par réaction d'une solution basique contenant le silicium, par exemple sous forme de silicate de sodium, optionnellement de

l'aluminium par exemple sous forme d'aluminate de sodium avec une solution acide contenant au moins un sel d'aluminium par exemple le sulfate d'aluminium. Au moins un carbonate ou encore, du CO₂ peut éventuellement être ajouté au milieu réactionnel .

- 5 Après coprécipitation, le support est obtenu par filtration et lavage, éventuellement lavage par une solution ammoniacale pour extraire par échange ionique le sodium résiduel, séchage avec mise en forme par exemple par atomisation puis calcination préférentiellement sous air en four rotatif et à température élevée, généralement comprise entre environ 500°C et environ 1200°C, pendant un temps suffisant pour favoriser la formation d'interactions
- 10 entre l'alumine et la silice, généralement au moins 6 heures. Ces interactions conduisent en effet à une meilleure résistance mécanique du support et donc du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention.

- Une autre méthode de préparation de silice-alumine selon l'invention consiste à préparer à
- 15 partir d'un silicate alcalin hydrosoluble une solution d'acide silicique dénommée ci-après acide orthosilicique (H_4SiO_4 , H_2O) décationisée par échange ionique puis à l'ajouter simultanément à un sel cationique d'aluminium en solution par exemple le nitrate et à de l'ammoniaque dans des conditions opératoires contrôlées ; ou encore ajouter la solution d'acide orthosilicique au sel cationique d'aluminium en solution et à coprécipiter la solution
- 20 obtenue par de l'ammoniaque dans des conditions opératoires contrôlées conduisant à un produit homogène Du CO₂ peut éventuellement être additionné au milieu réactionnel..Après filtration et lavage, séchage avec mise en forme puis calcination entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures, un support silice-alumine utilisable dans le procédé selon l'invention est obtenu.

25

- Une autre méthode de préparation de silice-alumine selon l'invention consiste à précipiter l'hydrate d'alumine comme ci-avant, à le laver puis à le mélanger avec l'acide orthosilicique aqueux de façon à obtenir une suspension, laquelle est intimement homogénéisée par forte agitation et cisaillement . Une turbine Ultraturrax ou encore une turbine Staro peut être
- 30 utilisée, ou encore un broyeur colloïdal par exemple, un broyeur colloïdal IKA . La suspension homogène est alors séchée par atomisation comme ci-avant puis calcinée entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures, un support silice-alumine utilisable dans le procédé selon l'invention est ainsi obtenu

- 35 Une méthode préférée issue de l'enseignement du brevet US 5 045 519 consiste à préparer comme ci-avant une solution décationisée d'acide orthosilicique puis à l'ajouter

simultanément à au moins un alcoxyde C2 à C20, ou encore à un trihexanoate d'aluminium, et à de l'eau déminéralisée pour provoquer l'hydrolyse; ou encore, ajouter la solution décationisée d'acide orthosilicique au produit d'hydrolyse d'un alcoxyde d'aluminium comme par exemple le trihexanoate d'aluminium. Après une homogénéisation poussée de la suspension par agitation intense ou encore broyage colloïdal comme ci-avant, ajustement éventuel par filtration de la teneur en matière sèche puis réhomogénéisation, le produit est séché avec mise en forme par exemple par atomisation, puis calciné entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures.

- 10 Dans l'ensemble des méthodes de préparation précitées, il peut être éventuellement souhaitable d'ajouter, lors d'une étape quelconque de la préparation, une proportion mineure d'au moins un élément stabilisant choisi dans le groupe formé par le lanthane, le praséodyme, le néodyme. L'élément stabilisant est de préférence ajouté sous forme d'un sel soluble, par exemple un nitrate.

15

D'une façon préférée, un sel soluble d'au moins un élément stabilisant est ajouté dans la solution aqueuse de sel d'aluminium cationique ou encore, comme enseigné dans le brevet US 5 045 519 simultanément ou consécutivement à la mise en contact du composé d'aluminium et d'acide orthosilicique en milieu aqueux, l'acide orthosilicique étant lui même ajouté simultanément ou consécutivement à l'hydrolyse d'au moins un alcoxyde d'aluminium.

20

Les précurseurs d'alumine utilisés selon la présente invention se distinguent donc de ceux cités dans l'art antérieur par les caractéristiques suivantes :

25

Ils sont entièrement solubles en milieu aqueux : sels cationiques d'aluminium, par exemple le nitrate, ou encore en milieu organique, par exemple : l'hexanoate d'aluminium en milieu hexanol.

30

Ils sont solubles en milieu acide, et sont constitués par au moins un hydrogel et/ou alcogel d'alumine comme par exemple les hydroxydes ou encore les oxohydroxydes d'aluminium comme par exemple les hydrates d'alumine tels que le trihydroxide microcristallisé ou amorphe, la pseudoboehmite, la boehmite, la bayerite, l'hydrargillite, le diaspoire ; ou encore par au moins un hydroxycarbonate d'aluminium. Par solubles en milieu acide la demanderesse entend que leur mise en contact avant toute addition de silicium, immédiatement après coprécipitation et lavage, avec une solution acide par exemple d'acide sulfurique ou encore d'acide nitrique provoque leur dissolution totale ou, s'ils sont

35

essentiellement cristallisés, la formation d'un hydrosol submicronique de boehmite où l'essentiel de l'alumine est apparemment dissout . Cette propriété de dissolution est une propriété recherchée de l'invention, elle s'applique aux hydrogels ou alcogels d'alumine avant addition du silicium .

5

Ils ne sont mis en forme qu'après mise en contact avec au moins un composé de silice et optionnellement d'autres métaux comme ci-après .

10

Ils se distinguent ainsi des alumines activées telles que les alumines gamma, delta, théta, éta, alpha pures ou en mélange, lesquelles sont au plus partiellement solubles en milieu aqueux neutre ou préférentiellement acide comme enseigné dans l'art antérieur précité et qui sont mises en forme préalablement à l'addition de silicium lorsqu'elles sont ensuite additionnées de cobalt et utilisées en synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse . En outre dans ce cas qui ne fait pas partie de la présente invention, la propriété recherchée est une dissolution minimale du dit support .

15

Les supports de silice-alumine utilisés dans la présente invention contiennent de préférence entre 0,5 et 30 %poids de silice, de manière plus préférée entre de 1 à 20 %poids, de manière encore plus préférée entre 1,4 et 15 %poids de silice par rapport au produit anhydre.

20

Ils peuvent en outre contenir de 0,1 à 5 %poids, de préférence de 0,5 à 2 %poids d'au moins un oxyde M_2O_3 d'au moins un métal M choisi dans le groupe formé par le lanthane, le praséodyme et le néodyme.

25

Le support est préférentiellement mis en forme sous la forme d'une poudre fine calibrée présentant une taille de grain inférieure à 800 microns (μm), de préférence entre 10 et 500 μm , de manière plus préférée entre 10 et 300 μm , et de manière très préférée entre 20 et 150 μm , pour une utilisation optimale en présence d'une phase liquide. L'étape unitaire de séchage avec mise en forme est réalisée de manière préférée par atomisation, qui permet d'obtenir des microbilles sensiblement sphériques de taille inférieure à environ 800 μm .

30

35

Après séchage, le produit est calciné par exemple sous air et dans un four rotatif à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C de préférence entre 550°C et 1200°C, de manière plus préférée entre 700°C et 1200°C, et de manière très préférée entre 800°C et 1100°C, et pendant un temps suffisant pour amener sa surface spécifique à moins de 260 m^2/g , préférentiellement à moins de 220 m^2/g , de manière plus préférée à une surface spécifique comprise entre 130 et 200 m^2/g , et de manière très préférée entre 130 et

190 m²/g. Ladite étape de calcination dure généralement au moins 6 heures, de préférence au moins 10 heures, de manière préférée au moins 15 heures. Par exemple, ladite silice-alumine peut être calcinée pendant 12 heures à 1050°C.

5 Il est également possible de débiter la calcination à basse température, c'est-à-dire à une température comprise entre 350°C et 550°C pendant au moins 1 heure, de préférence au moins 3 heures, puis de l'achever à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C.

10 Dans une autre mise en œuvre, le support est calciné dans un premier temps à 550°C pendant trois heures puis traité sous un mélange air /H₂O à 800°C pendant 24 heures, afin d'obtenir la surface spécifique recherchée.

15 Dans une autre variante, le support se présente sous la forme de sphères ou d'extrudés de diamètre équivalent compris entre 2 et 10 mm, pour une mise en œuvre en lit fixe.

20 Les supports de catalyseur utilisables dans la présente invention présentent une homogénéité micronique (c'est-à-dire à l'échelle du micron), déterminée par microanalyse à la microsonde de Castaing, telle que le rapport atomique Si/Al mesurée localement dans plusieurs coupes de particules de support ne fluctue pas de plus de 20 % par rapport à la valeur moyenne.

D'une façon préférée, les supports conduisant aux catalyseurs utilisés dans l'invention présentent une homogénéité 'nanométrique', c'est-à-dire à l'échelle du nanomètre.

25 Une méthode qui peut être utilisée pour caractériser les supports et en particulier déterminer leur homogénéité, est la microscopie électronique par transmission (MET). Pour cela on utilise un microscope électronique (du type Jeol 2010 ou Philips Tecnai20F éventuellement avec balayage) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse des rayons X
30 (par exemple un Tracor ou un Edax). Le détecteur EDS doit permettre la détection des éléments légers. L'association de ces deux outils, MET et EDS, permet de combiner l'imagerie et l'analyse chimique locale avec une bonne résolution spatiale.

35 Pour ce type d'analyse, les échantillons sont finement broyés à sec dans un mortier ; la poudre est ensuite incluse dans de la résine pour réaliser des coupes ultrafines d'épaisseur 70 nm (nanomètres) environ. Ces coupes sont recueillies sur des grilles de cuivre, recouvertes d'un film de carbone amorphe à trous, et servant de support. Elles sont ensuite introduites dans le

microscope pour observation et analyse sous vide secondaire. En imagerie, on distingue alors aisément les zones d'échantillon des zones de résine. On procède ensuite à un certains nombre d'analyses, 10 au minimum, de préférence comprises entre 15 et 30, sur différentes zones de l'échantillon inclus. La taille du faisceau électronique pour l'analyse des zones

5 (déterminant approximativement la taille des zones analysées) est de 50 nm de diamètre au maximum, et de préférence de 20 nm, de manière encore plus préférée 10, 5, 2 ou 1 nm de diamètre. En mode balayé, la zone analysée sera fonction de la taille de la zone balayée et non plus de la taille du faisceau généralement réduit.

Le traitement semi quantitatif des spectres X recueillis à l'aide du spectromètre EDS permet

10 d'obtenir la concentration relative de Al et de Si (en % atomique) et le rapport Si/Al pour chacune des zones analysées. On peut alors calculer la moyenne Si/Al_m et l'écart type σ de cet ensemble de mesures.

La présente invention fait état de catalyseurs dont l'écart type σ relatif (par rapport à la valeur Si/Al_m), est inférieur à 30%, de préférence 20% pour un rapport global Si/Al de préférence

15 compris entre 0,1 et 10. Ce rapport global peut être mesuré par d'autres techniques couramment utilisées pour ce type d'analyse (fluorescence X par exemple).

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention est constitué d'au moins un élément du groupe VIII (élément choisi parmi les éléments des groupes 8, 9 et 10 de la nouvelle

20 classification périodique), supporté sur une silice-alumine présentant les caractéristiques décrites ci-avant, et préparée par coprécipitation.

L'élément du groupe VIII de la classification périodique est de préférence choisi parmi le fer, le cobalt et le ruthénium. De manière plus préférée, le métal du groupe VIII est le cobalt.

25 Une technique de préparation du catalyseur qui convient particulièrement pour la mise en œuvre de l'invention est l'imprégnation d'une solution aqueuse d'un précurseur du métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, de préférence le cobalt, par exemple une solution aqueuse de sels tels que les nitrates de cobalt. La teneur en poids par rapport au poids total de catalyseur en métal du groupe VIII est généralement comprise entre 0,1 et 50%,

30 préférentiellement entre 1 et 30%.

Le catalyseur peut aussi contenir au moins un élément additionnel, par exemple un promoteur d'activité, tel que par exemple au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le ruthénium, le molybdène et le tantale ou des promoteurs de réductibilité tels que par exemple le

35 platine, le palladium ou le ruthénium. La teneur en poids d'un élément additionnel par rapport au poids total de catalyseur est généralement comprise entre 0,01 et 5%. Ces éléments

additionnels sont de préférence introduits en même temps que le métal du groupe VIII ou, selon une autre variante préférée, dans au moins une étape ultérieure.

5 Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, le catalyseur contient à la fois du cobalt et du ruthénium. Dans un autre mode particulier de réalisation de l'invention le catalyseur contient du cobalt et du tantale.

10 La catalyseur selon l'invention, présente une résistance mécanique améliorée par rapport à un catalyseur comprenant un support constitué uniquement d'alumine ou de silice, ou de dioxyde de titane.

La mesure de la résistance mécanique du catalyseur selon l'invention peut être réalisée par mesure de l'évolution de la taille des particules à l'issue d'une durée de test déterminée lors d'une mise en œuvre en réacteur triphasique.

15 Les catalyseurs ainsi préparés conduisent à des performances particulièrement stables en synthèse Fischer-Tropsch et à la conversion du gaz de synthèse en un mélange d'hydrocarbures linéaires et saturés contenant au moins 50% poids d'hydrocarbures C5+ et moins de 20% de méthane par rapport à l'ensemble des hydrocarbures formés.

20 Les conditions de mise en œuvre desdits catalyseurs pour la synthèse d'hydrocarbures sont habituellement les suivantes :

Le catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII imprégné sur le support silice alumine précédemment décrit est séché puis calciné. Le catalyseur est ensuite pré-réduit par au moins un composé réducteur, par exemple choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, 25 le monoxyde de carbone et l'acide formique, éventuellement mélangé avec un gaz inerte, l'azote par exemple, dans un rapport molaire composé réducteur/(composé réducteur + gaz inerte) compris entre 0,001 :1 à 1 :1.

30 La réduction peut être menée en phase gazeuse à une température comprise entre 100°C et 600°C, de préférence entre 150°C et 400°C, et une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa et à une vitesse volumétrique horaire comprise entre 100 et 40 000 volumes de mélange par volume de catalyseur et par heure.

35 Cette réduction peut également être menée en phase liquide, dans les mêmes conditions opératoires qu'en phase gazeuse, le catalyseur est alors mis en suspension dans une phase liquide inerte (également appelée solvant), par exemple une coupe paraffinique comprenant au

moins un hydrocarbure ayant au moins 5, de préférence au moins 10 atomes de carbone par molécule.

Lorsque le catalyseur est mis en œuvre dans un réacteur triphasique, il sera avantageux d'utiliser de préférence le même solvant inerte que celui utilisé pendant la réaction. De manière très préférée, on utilisera donc une coupe paraffinique issue de la synthèse Fischer-Tropsch, par exemple une coupe kérosène ou gasoil. De manière préférée, cette réduction sera menée in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur qui est ensuite utilisé pour réaliser la synthèse Fischer-Tropsch.

La réduction du catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention peut également être menée ex-situ ou « hors site », c'est à dire en dehors du réacteur de synthèse Fischer-Tropsch, voire en dehors du site industriel de mise en œuvre du procédé. La réduction pourra ainsi être éventuellement mise en œuvre dans une société habilitée à opérer des traitements « hors site » de catalyseurs.

Dans un tel cas, le catalyseur sera réduit dans les conditions opératoires décrites ci-avant. Après réduction et refroidissement à moins de 100°C du catalyseur réduit, ledit catalyseur est préférentiellement mélangé, à raison de 10% à 80% poids, avec des cires paraffiniques solides à température ambiante et préchauffées afin de rendre ces cires liquides. De manière préférée, on utilise des cires paraffiniques issues d'une synthèse Fischer-Tropsch. Après mélange, la suspension obtenue est coagulée en gouttes par projection sur un tapis porteur, suivie d'un refroidissement. Le produit obtenu est sous forme de grains présentant un diamètre équivalent (diamètre de la sphère de volume équivalent) compris entre environ 5 et environ 20 mm de diamètre. Ces grains de catalyseur peuvent être chargés directement dans le réacteur Fischer-Tropsch.

La conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures est ensuite opérée sous une pression totale habituellement comprise entre 0,1 et 15 MPa et de préférence entre 1 et 10 MPa, la température est généralement comprise entre 150 et 350°C et de préférence entre 170 et 300°C. La vitesse volumétrique horaire est habituellement comprise entre 100 et 20000 volumes de gaz de synthèse par volume de catalyseur et par heure (h^{-1}) et de préférence entre 200 et 10000 h^{-1} , de manière plus préférée entre 400 et 5000 h^{-1} , et le rapport H_2/CO dans le gaz de synthèse est habituellement compris entre 1:2 et 5:1, de préférence entre 1,2:1 et 2,5:1.

Le catalyseur peut-être utilisé sous la forme d'une poudre fine calibrée présentant une taille de grain inférieure à 800 microns (μm), de préférence entre 10 et 500 μm , de manière plus préférée entre 10 et 300 μm , et de manière très préférée entre 20 et 150 μm , de manière encore plus préférée entre 20 et 120 μm , lorsqu'il est mis en œuvre en suspension dans une phase liquide. Il peut également être utilisé sous la forme de particules de diamètre équivalent compris entre 2 et 10 mm environ, de préférence compris entre 3 et 8 mm, lorsqu'il est mis en œuvre en lit fixe.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre avec ledit catalyseur disposé en lit fixe. Dans un tel procédé, la réaction a lieu en phase gazeuse. Le catalyseur décrit précédemment présente une résistance mécanique suffisamment élevée peut être manipulé et chargé dans un tel réacteur sans risque de désagrégation. Le procédé selon l'invention peut également, de préférence être mis en œuvre au moyen d'un réacteur triphasique dans lequel le catalyseur est mis en suspension dans une phase liquide inerte (solvant). Par exemple, un réacteur parfaitement agité tel qu'un autoclave ou un réacteur triphasique de type colonne à bulle (également appelé slurry bubble column).

En effet, le catalyseur est avantageusement employé dans un réacteur triphasique, de préférence de type colonne à bulles, car ce type de mise en œuvre permet :

- une utilisation optimale des performances du catalyseur (activité et sélectivité), par limitation des phénomènes diffusionnels intra-granulaires;
- une limitation très importante des effets thermiques dans le grain de catalyseur, qui est entouré d'une phase liquide

Ce type de mise en œuvre impose une séparation du catalyseur et des produits de réaction.

Dans ces conditions, le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention présente des propriétés mécaniques améliorées, ce qui conduit à une séparation du catalyseur et des produits optimale, et une durée de vie augmentée. Ledit catalyseur présente en particulier une résistance à l'attrition améliorée, d'où une diminution très significative de la quantité de fines formée lors d'une mise en œuvre en réacteur triphasique. Une explication possible de cette amélioration est la présence d'interactions plus importantes et plus nombreuses entre l'alumine et la silice dans le support silice-alumine préparé par coprécipitation.

En résumé, l'invention concerne un procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII supporté sur une silice-alumine préparée par coprécipitation et calcinée à une température comprise entre environ 500°C et

environ 1200°C pendant au moins 6 heures, de manière à ce que ladite silice alumine présente une surface spécifique inférieure à 260 m²/g.

5 Selon un mode préféré, la silice-alumine est calcinée à une température comprise entre 700°C et 1200°C pendant au moins 10 heures. Selon un autre mode préféré, la silice-alumine est tout d'abord calcinée à une température comprise entre environ 350°C et environ 550°C pendant au moins 1 heure, puis à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures.

10 De préférence, la silice-alumine est homogène à l'échelle du micromètre, et de manière plus préférée, la teneur en impuretés anioniques et cationiques est inférieure à 0,1 % poids.

De préférence, la silice-alumine contient entre 0,5 % et 30 % poids de silice par rapport au produit anhydre, et la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 50 % poids.

15 Le métal du groupe VIII est de préférence le cobalt.

Le catalyseur du procédé selon l'invention peut éventuellement contenir en outre au moins un élément additionnel choisi dans le groupe constitué par: le ruthénium, le molybdène, le tantale, le platine, le palladium. Il peut également contenir en outre de 0,1 à 5 %poids d'au moins un oxyde M₂O₃ d'au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par le lanthane, le praséodyme et le néodyme.

20

De manière préférée, le catalyseur est mis en œuvre en suspension dans une phase liquide, dans un réacteur triphasique, généralement sous la forme d'une poudre présentant une taille de grain inférieure à 800 microns. Ledit catalyseur peut toutefois être mis en œuvre en lit fixe sous la forme de particules de diamètre équivalent compris entre 2 et 10 mm.

25

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Exemple 1 (selon l'invention) : catalyseur A

30 Un catalyseur A, Co/SiO₂-Al₂O₃ est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une poudre silice-alumine. La silice-alumine est préalablement préparée par co-précipitation de silicate de sodium, aluminat de sodium, sulfate d'aluminium et acide sulfurique de manière à obtenir une composition finale égale à SiO₂/Al₂O₃ = 5/95, et une surface spécifique de 220 m²/g après calcination pendant 6 heures à 600 °C. La suspension obtenue est atomisée et le support ainsi obtenu se présente sous forme de microbilles de taille comprise entre 20 et 150 microns.

35

Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C pendant 2 heures.
La teneur en cobalt métallique est de 13 % poids.

Exemple 2 (selon l'invention) : catalyseur B

5

Un catalyseur B, Co/SiO₂-Al₂O₃ est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une silice-alumine préparée par coprécipitation d'un mélange d'acide silicique H₂SiO₄ et de nitrate d'aluminium, auquel est ajouté de l'ammoniaque. Après atomisation, le support obtenu se présente sous forme de microbilles de 40 à 120 microns.

10 La composition de la silice-alumine après calcination à 700°C pendant 6 heures est égale à SiO₂/Al₂O₃ = 10/95 et sa surface spécifique est égale à 170 m²/g.

Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C pendant 2 heures.

La teneur en cobalt métallique est égale à 12,5% poids.

Exemple 3 (selon l'invention) : Catalyseur C

Un catalyseur C, Co/SiO₂-Al₂O₃ est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une silice-alumine de type siralox 5 (commercialisé par la société Condea) préparé par addition d'acide silicique à un alcoxyde d'aluminium hydrolysé, puis atomisé. Le support ainsi obtenu est calciné à 1000°C pendant 12 h, sa surface spécifique est de 150 m²/g et la teneur en poids de SiO₂ égale à 5 %. Le spectre infrarouge des hydroxyles obtenus après pastillage du support seul et traitement sous vide à 500°C montre la présence d'une bande à 3750 cm⁻¹ relative aux SiOH à laquelle s'ajoute un large massif entre 3750 et 3725 cm⁻¹ relative aux Al-OH, d'intensité plus faible.

Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C pendant 2 heures.

25 La teneur en cobalt métallique est égale à 12,5% poids.

Exemple 4 (selon l'invention) : catalyseur D

Un catalyseur D est préparé de la même façon que le catalyseur C, du nitrate de Lanthane est ajouté en même temps que l'acide silicique de manière à obtenir un catalyseur contenant

30 12 % poids de cobalt sur un support constitué par 2 % poids d'oxyde de lanthane, 5 % poids de silice et 93 % poids d'alumine. Sa surface spécifique est de 145 m²/g après calcination pendant 2 heures à 400 °C.

Exemple 5 (comparatif) : catalyseur E

Un catalyseur E, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une poudre d'alumine Puralox Scca 5-170 de surface spécifique égale à $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce support se présente sous forme de microbilles de granulométrie comprise entre 20 et 150 microns.

- 5 Le catalyseur issu de l'imprégnation est séché et calciné à 400°C pendant 2 heures.
La teneur finale en cobalt est de 12,5 % poids.

Exemple 6 (comparatif) : catalyseur F

Un catalyseur F est préparé au moyen des étapes successives suivantes :

- 10 1- imprégnation de TEOS (tétraéthoxysilane) sur des microbilles d'alumine puralox scca 5-170 de surface spécifique égale à $180 \text{ m}^2/\text{g}$; selon la méthode décrite par B. BEGUIN, E. GARBOWSKI et M. PRIMET dans « Journal of Catalysis », page 595, volume 127, 1991,
2- calcination à 500°C pendant 2 heures.
3- imprégnation de nitrate de cobalt, séchage et calcination à 400°C pendant 2 heures.
- 15 Par ailleurs, le spectre infrarouge des hydroxyles obtenu après pastillage du support modifié seul et traitement sous vide à 500°C montre seulement la présence d'une bande hydroxyle à 3745 cm^{-1} relative aux Si-OH, les bandes des hydroxyles de l'alumine à 3760, 3730, 3685 et 3580 cm^{-1} ont disparu.
- 20 Le catalyseur F contient 13 % poids de cobalt et 3 % poids de silice sur un support constitué d'alumine.

Exemple 7 (comparatif) : catalyseur G

- 25 Un catalyseur G, $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une poudre silice-alumine.

La silice-alumine est préparée par addition d'acide silicique à un gel d'alumine lui-même obtenu par hydrolyse d'un alcoxyde d'aluminium.

Le support obtenu est calciné à 500°C pendant 4 heures, sa surface spécifique est de $410 \text{ m}^2/\text{g}$ et il comprend 20 % poids de silice et 80 % poids d'alumine.

- 30 Le catalyseur obtenu après imprégnation du nitrate de cobalt est séché puis calciné à 400°C pendant 2 heures.

La teneur en cobalt du catalyseur est de 13 % poids.

Exemple 7 bis (comparatif) : catalyseur H .

Un catalyseur H, $\text{Co/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ est préparé par imprégnation de nitrate de cobalt sur une poudre calibrée de silice alumine .

La poudre de silice alumine est obtenue par précipitation d'hydrargillite en milieu alcalin, lavage

5 en présence d'ammoniaque jusqu'à désalcalinisation poussée puis mélange intime par passage dans un broyeur colloïdal IKA en présence de CO_2 avec une solution d'acide orthosilicique obtenue elle même par décationisation d'une solution de silicate alcalin, jusqu'à obtention d'une suspension homogène laquelle est alors séchée par atomisation puis calcinée à 1100°C 6 heures . On obtient une silice-alumine de surface spécifique $170 \text{ m}^2/\text{g}$

10 Le support est alors imprégné de nitrate de cobalt, séché à 120°C pendant 6 heures, calciné à 400°C sous azote pendant 3 heures

Le catalyseur H contient 12,8%poids de cobalt et 7% poids de silice sur un support constitué de silice-alumine .

15

Exemple 7 ter : Tests comparatifs de dissolution

10,2 grammes d'alumine Al_2O_3 sous forme d'hydrate $\text{Al}(\text{OH})_3$ de structure hydrargillite
20 préparée selon l'exemple 7 bis, sont mis en contact 2 heures à 80° puis 110°C avec 60 millilitres d'une solution aqueuse d'acide sulfurique contenant 80 grammes d'acide pur . A l'issue des 2 heures l'hydrate d'alumine est totalement dissous et forme une solution de sulfate d'aluminium limpide .

Séparément 10,2 grammes d'alumine Al_2O_3 sous forme de Puralox SCCA-5-170 utilisée dans
25 l'exemple comparatif 6 sont mis en contact 2 heures à 80 puis 110°C avec 60 millilitres d'une solution aqueuse d'acide sulfurique contenant 80 grammes d'acide pur . A l'issue des 2 heures le liquide surnageant est filtré . La quantité totale d'aluminium dans le filtrat exprimée en alumine est inférieure à 0.5 gramme .

Il apparaît ainsi que dans des conditions opératoires où l'alumine activée utilisée dans
30 l'exemple comparatif 6 est partiellement soluble, les hydrates ou gels d'alumine tels que cités dans la présente invention sont totalement solubles .

Exemple 8 : Tests catalytiques en réacteur à lit fixe

Les catalyseurs A à F dont les préparations sont décrites dans les exemples 1 à 6 sont testés
35 en lit fixe phase gazeuse dans une unité fonctionnant en continu et opérant sur 20 cm^3 de catalyseur. Les catalyseurs sont préalablement réduits in situ à 350°C pendant 12 heures sous

un mélange d'hydrogène et d'azote contenant 30% d'hydrogène, puis pendant 12 heures sous hydrogène pur.

Les conditions de test des catalyseurs sont les suivantes :

- $T^{\circ}\text{C} = 220^{\circ}\text{C}$,
- 5 - Pression = 2 MPa
- vitesse volumique horaire (VVH) = 1500 h^{-1}
- rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$

TABLEAU 1 : Conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures

Catalyseur	Conv CO (%vol après 100h)	Distribution des produits formés (% poids)	
		C1	C5+
A (invention)	65	12	77
B (invention)	65	13	75
C (invention)	62	10	76
D (invention)	62	9	79
E(comparatif)	68	16	54
F(comparatif)	68	21	64,5

10

Les résultats du tableau 1 montrent que le procédé selon l'invention en présence d'un catalyseur A, B, C ou D supporté sur silice-alumine amorphe présente une sélectivité en produit lourds améliorée, pour une conversion sensiblement équivalente.

15 **Exemple 9 : Tests catalytiques en réacteur triphasique**

Les catalyseurs A à G décrits dans les exemples 1 à 8 ci-dessus sont testés dans un réacteur triphasique, parfaitement agité, fonctionnant en continu et opérant avec une concentration de 10% (mol) de catalyseur en suspension.

Les conditions de test sont les suivantes :

- 20 - $T^{\circ}\text{C} = 230^{\circ}\text{C}$,
- Pression = 2 MPa
- vitesse volumique horaire (VVH) = 1000 h^{-1}
- rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$

25

TABLEAU 2 : Conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures

Catalyseur	Conv CO (%vol après 100h)	Distribution des produits formés (% poids)	
		C1	C5+
A (invention)	55	9	78
B (invention)	55	10	77
C (invention)	53	9	77
D (invention)	53	8	77
E(comparatif)	50	11	64
F(comparatif)	49	12	66
G (comparatif)	50	15	63

Les résultats du tableau 2 montrent que les catalyseurs selon l'invention (A à D) présentent une conversion et une sélectivité en produit lourd améliorées par rapport aux catalyseurs comparatifs E, F et G.

Après 500 heures de test, la résistance mécanique des catalyseurs A à F a été évaluée par mesure de la granulométrie des catalyseurs obtenus après séparation des produits de réaction. Le tableau 3 ci-dessous donne le % de particules de catalyseur présentant une taille inférieures à 20 microns formées lors des test des catalyseurs A à G.

TABLEAU 3 : Résistance à l'attrition

Catalyseur	% particules inférieures à 20 microns
A (invention)	5
B (invention)	3
C(invention)	4
D(invention)	4
E (comparatif)	10
F(comparatif)	9
G (comparatif)	9
H(invention)	3,5

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention (A à D, et H) présentent une résistance mécanique nettement supérieure par rapport aux catalyseurs E, F et G.

5

Exemple 10 :

Les catalyseurs A et E décrits dans les exemples 1 et 5 ci-avant sont mis en œuvre dans un appareillage comprenant (schéma figure 1) :

- une colonne à bulles de diamètre interne 50 mm et hauteur 1500 mm,
 - 10 • une tubulure d'admission du gaz de synthèse, en bas de colonne,
 - une tubulure de soutirage de la suspension , au dessus du niveau liquide,
 - une tubulure de réinjection de la suspension, en bas de colonne,
 - une boucle de circulation, comprenant un dégazeur, un décanteur, et une pompe.
- 15 Le catalyseur A , introduit dans la colonne à raison de 500 g dans 1,5 l de paraffine n - C18 est utilisé dans les conditions suivantes :

débit de charge : 1 m³/h mélange CO : H₂ (rapport molaire 1 :2)

T = 220°C

P= 2MPa.

20

La conversion du CO est de 72%, la sélectivité en C₅+ de 77% poids. Le catalyseur est séparé des produits au moyen du décanteur, la teneur en catalyseur dans le liquide est de moins de 250 ppm poids, soit environ 33 ppm de cobalt, ce qui ne nécessite qu'une filtration très simple, sans obligation de recycler les très faibles quantités de catalyseur filtrées vers le réacteur.

Le catalyseur E, mis en oeuvre dans les mêmes conditions que A, conduit à une conversion de CO de 65 %, et une sélectivité en C5+ de 76 %. La décantation dans le même appareil laisse 0,15 % poids de catalyseur dans le liquide, soit environ 180 ppm de cobalt, ce qui nécessite une filtration ultérieure plus complexe et un recyclage du catalyseur séparé au réacteur.

Le procédé selon l'invention mis en œuvre avec le catalyseur A conduit donc à des performances améliorées et une séparation plus aisée du catalyseur par rapport au catalyseur E, sans perte importante de cobalt.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII supporté sur une silice-alumine préparée par coprécipitation et calcinée à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures, de manière à ce que ladite silice alumine présente une surface spécifique inférieure à 260 m²/g.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le support silice alumine est préparé par mise en contact d'au moins deux solutions en conditions opératoires maîtrisées et coprécipitation, séchage avec mise en forme puis calcination.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le support silice alumine est préparé par précipitation d'un hydrogel d'alumine puis où l'hydrogel mixte silice alumine est obtenu par addition d'une solution d'acide silicique, homogénéisation poussée par forte agitation, cisaillement, broyage colloïdal, séchage avec mise en forme puis calcination.
4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on prépare dans un premier temps une solution aqueuse d'acide silicique par décationisation d'un silicate alcalin hydrosoluble puis où cette solution est mise en contact avec une solution aqueuse contenant au moins un sel cationique d'aluminium et où la solution aqueuse obtenue est coprécipitée par l'ammoniaque en conditions opératoires maîtrisées.
5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on prépare dans un premier temps une solution aqueuse d'acide silicique par décationisation d'un silicate alcalin hydrosoluble puis où cette solution est mise en contact simultanément avec une solution non aqueuse d'au moins un alcoxyde d'aluminium et de l'eau, en conditions opératoires maîtrisées afin d'hydrolyser le dit alcoxyde en y incorporant simultanément la silice puis où la suspension aqueuse obtenue est homogénéisée par agitation intense, puis séchée et mise en forme par atomisation.
6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on prépare dans un premier temps une solution aqueuse d'acide silicique par décationisation d'un silicate alcalin hydrosoluble puis où cette solution est mise en contact avec le produit d'hydrolyse d'au moins un alcoxyde d'aluminium et où la suspension aqueuse obtenue est homogénéisée par agitation intense, puis séchée et mise en forme par atomisation.

- 7 . Procédé selon l'une des revendications 3 à 6 dans lequel l'homogénéisation est menée à bien par ultra broyage dans un broyeur colloidal
- 5 8 . Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la silice-alumine est calcinée à une température comprise entre 700°C et 1200°C pendant au moins 10 heures.
- 10 9 . Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la silice-alumine est tout d'abord calcinée à une température comprise entre 350°C et 550°C pendant au moins 1 heure, puis à une température comprise entre environ 500°C et environ 1200°C pendant au moins 6 heures.
- 15 10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la silice-alumine est homogène à l'échelle du micromètre.
- 11 11 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la silice-alumine est homogène à l'échelle du nanomètre.
- 20 12 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel la teneur en impuretés anioniques et cationiques est inférieure à 0,1 % poids.
- 13 13 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la silice-alumine contient entre 0,5 % et 30 % poids de silice par rapport au produit anhydre.
- 25 14 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,1 et 50 % poids.
- 15 15 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel le métal du groupe VIII est le cobalt.
- 30 16 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans lequel le catalyseur contient au moins un élément additionnel choisi dans le groupe constitué par: le ruthénium, le molybdène, le tantale, le platine, le palladium.
- 35 17 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel le catalyseur contient en outre 0,1 à 5 % poids d'au moins un oxyde M_2O_3 d'au moins un métal M choisi dans le groupe constitué par le lanthane, le praséodyme et le néodyme.

- 18 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel le catalyseur est mis en œuvre en suspension dans une phase liquide, dans un réacteur triphasique.
- 5 19 Procédé selon la revendication 18 dans lequel ledit catalyseur est sous la forme d'une poudre présentant une taille de grain inférieure à 800 microns.
- 20 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel le catalyseur est mis en œuvre en lit fixe, sous la forme de particules de diamètre équivalent compris
- 10 entre 2 et 10 mm.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

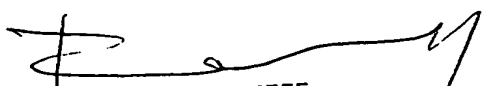
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2. .
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FA/KC	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0102241	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE SYNTHESE D'HYDROCARBURES EN PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UN METAL DU GROUPE VIII SUPPORTE SUR SILICE-ALUMINE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE ENI S.p.A. AGIP PETROLI S.p.A			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ROY-AUBERGER	
Prénoms		Magalie	
Adresse	Rue	10 B boulevard Franklin Roosevelt	
	Code postal et ville	92500	RUEIL-MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		COURTY	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	58 rue Jean Baptiste Baudin	
	Code postal et ville	94800	VILLEJUIF
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		REVEL	
Prénoms		Renaud	
Adresse	Rue	30 rue Desaix	
	Code postal et ville	78800	HOUILLES
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département brevets  FRANÇOIS ANDREEFF Ingénieur Principal	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg


75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2. .
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FA/KC	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0102261	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES EN PRÉSENCE D'UN CATALYSEUR COMPRENANT UN MÉTAL DU GROUPE VIII SUPPORTÉ SUR SILICE-ALUMINE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE ENI S.p.A. AGIP PETROLI S.p.A			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ZENARO	
Prénoms		Roberto	
Adresse	Rue	Calle Zugna Sant'Elena 12,	
	Code postal et ville	VENISE - ITALIE	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  FRANÇOIS ANDREEFF Ingénieur Principal	

INPI
National Institute of Industrial Property

PATENT

CERTIFICATE OF DESIGN - CERTIFICATE OF ADDITION

OFFICIAL COPY

The General Director of the National Institute of Industrial Property certifies that the attached document is a certified true copy of an application for a certificate of industrial property that is filed with the Institute.

Done in Paris on Dec. 05, 2001

For the General Director of the National Institute of Industrial Property
The Head of the Patent Department

Martine PLANCHE

INPI
NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPERTY
PATENT ADMINISTRATION DIVISION
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tel. : 01.53.04.53.04
Fax : 01.42.93.59.30

PATENT, CERTIFICATE OF DESIGN

DESIGNATION OF THE INVENTOR (If the applicant is not the inventor or the sole inventor)

NATIONAL REGISTRATION NUMBER
0102241

TITLE OF THE INVENTION :

PROCESS FOR SYNTHESISING HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF A CATALYST COMPRISING A GROUP VIII METAL SUPPORTED ON SILICA-ALUMINA.

THE UNDERSIGNED :

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
ENI S.p.a
AGIP S.p.a

DESIGNATE AS INVENTOR(S) (Indicate first and last names, address and underline the last name) :

ROY-AUBERGER Magalie
10 B boulevard Franklin Roosevelt
92500 Rueil-Malmaison

COURTY Philippe
58 rue Jean Baptiste Baudin
94800 VILLEJUIF

REVEL Renaud
30 rue Desaix
78800 HOUILLES

Date and signature(s) of the applicant(s) or the agent

Chief Engineer
François ANDREEFF

INPI
NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPERTY
PATENT ADMINISTRATION DIVISION
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tel. : 01.53.04.53.04
Fax : 01.42.93.59.30

PATENT, CERTIFICATE OF DESIGN

DESIGNATION OF THE INVENTOR (If the applicant is not the inventor or the sole inventor)

NATIONAL REGISTRATION NUMBER
0102241

TITLE OF THE INVENTION :

PROCESS FOR SYNTHESISING HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF A CATALYST COMPRISING A GROUP VIII METAL SUPPORTED ON SILICA-ALUMINA.

THE UNDERSIGNED :

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
ENI S.p.a
AGIP S.p.a

DESIGNATE AS INVENTOR(S) (Indicate first and last names, address and underline the last name) :

ZENNARO Roberto
Calle Zugna Sant'Elena 12,
VENISE - ITALIE

Date and signature(s) of the applicant(s) or the agent

Chief Engineer
François ANDREEFF

INPI
NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPERTY
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tel. : 01.53.04.53.04
Fax : 01.42.93.59.30

PATENT, CERTIFICATE OF DESIGN cerfa
Intellectual Property Code, No. 55-1328
Book VI

REQUEST FOR ISSUANCE
Confirmation of a filing by fax

This form must be filled out in black ink in capital letters.

Reserved for the INPI
Date of issuance of the documents February 16, 2001
National Registration number 0102241
Filing Department 99
Filing Date February 16, 2001

1. NAME AND ADDRESS OF THE APPLICANT OR THE AGENT TO WHOM THE
CORRESPONDENCE IS TO BE SENT

François ANDREEFF
Ingénieur en Chef au Département Brevets
INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
1 & 4 Avenue de Bois Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE

Permanent power of attorney no. : References of the correspondent FA/KC
Telephone 01.47.52.62.84

2. APPLICATION Nature of the Industrial Property Title

<input checked="" type="checkbox"/> PATENT	<input type="checkbox"/> DIVISIONAL APPLICATION
<input type="checkbox"/> CERTIFICATE OF DESIGN	<input type="checkbox"/> CONVERSION OF A EUROPEAN
	Initial application patent
	Date
	Certificate of design no.
	Date

3. Title of the Invention (200 characters maximum) :
**PROCESS FOR SYNTHESISING HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF A
CATALYST COMPRISING A GROUP VIII METAL SUPPORTED ON SILICA-
ALUMINA.**

4. DECLARATION OF PRIORITY OR REQUEST TO USE THE FILING DATE OF A PRIOR APPLICATION

Country of Origin : Number : Filing date : Nature of the application :

5. APPLICANT(S) SIREN No.

First and last names (underline the last name)
or legal name

Legal form

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE

Nationality : French

Complete address(es) :

1 et 4 Avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison
Phone : 01.47.52.60.00

Country
France

ENI S.p.a

Nationality : Italian

Complete address(es) :

Piazzale E. Mattei, 1
ROME ITALIE

Nationality : Italian

Complete address(es) :

Via Laurentina 449
ROME ITALIE

If more space is needed, continue on the following page.

6. AGENT

François ANDREEFF
INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
1 & 4 Avenue de Bois Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE

7. INVENTOR(S) The inventors are the applicants ☐ YES ☒ NO
If the answer is no, provide a separate designation

8. Drawing up of the search report ☒ immediate

The applicant requires progress payments on the fee.
☐ YES ☐ NO

9. REDUCTION OF THE FEE LEVEL

- ☐ required for the first time
☐ required prior to the filing : attach a copy of the admission ruling

10. SIGNATURE OF THE APPLICATION OR OF THE AGENT (name and occupation of the signer)

Chief Engineer
François ANDREEFF

SIGNATURE OF THE OFFICIAL ON RECEIPT :

SIGNATURE AFTER REGISTRATION OF THE APPLICATION WITH THE INPI :

The present invention relates to a process for synthesising hydrocarbons from a mixture comprising CO-(CO₂)-H₂ (i.e., a mixture comprising carbon monoxide and hydrogen and possibly carbon dioxide, known as synthesis gas). This process comprises using a catalyst comprising at least one group VIII metal, preferably cobalt, supported on a silica-alumina, prepared by co-precipitating and calcining at a temperature in the range from about 500°C to about 1200°C for at least 6 hours, so as to have a specific surface area of less than 260 m²/g.

Prior Art:

10

The skilled person is aware that synthesis gas can be converted to hydrocarbons in the presence of a catalyst containing transition metals. Such conversion, carried out at high pressures and under pressure, is known in the literature as the Fischer-Tropsch synthesis. Metals from group VIII of the periodic table such as iron, ruthenium, cobalt and nickel catalyse the transformation of CO-(CO₂)-H₂ mixtures (i.e., a mixture of carbon monoxide, hydrogen and possibly carbon dioxide, known as synthesis gas) to liquid and/or gaseous hydrocarbons.

Different methods have been described and developed in the prior art that are intended to improve the preparation of Fischer-Tropsch catalysts based on cobalt supported on different supports. The most widely used supports are alumina, silica and titanium dioxide, occasionally modified by additional elements.

International patent WO-A-99/39825 describes the use of a support comprising a titanium dioxide base on which a binder constituted by silica and alumina has been incorporated. The mechanical properties of the catalyst obtained are improved, in particular for use in a three-phase reactor, generally known as a slurry reactor. Usually, such a reactor is of the slurry bubble column type.

WO-A-99/42214 describes adding a stabilising element to a catalyst support that is partially soluble in an aqueous acidic or neutral medium, selected from alumina,

titanium oxide and magnesia, used to prepare a catalyst active in the Fischer-Tropsch synthesis. The preferred support is alumina.

5 The stabiliser can be selected from the group formed by: Si, Zr, Cu, Zn, Mn, Ba, Co, Ni and/or La. It can substantially reduce the solubility of the support in acid or neutral aqueous solutions. The preferred stabiliser is silica, added in the form of an organic silicon compound by deposition onto the pre-formed alumina support; at least 0.06, and at most 2.8 atoms of silicon per square metre of support is added.

10 Cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts described in the invention cited above and used in a three-phase reactor can lead to excessive losses of catalyst in the paraffin waxes produced, by the formation of submicronic fines. The catalyst losses, expressed with respect to the cobalt, can reach 50 mg of cobalt per kilogram of wax.

15 United States patents US-A-5 169 821 and US-A-5 397 806 describe including silicon, zirconium or tantalum in a cobalt-based catalyst supported on TiO_2 in the form of anatase to stabilise it to high temperature regeneration.

20 WO-A-96/19289 describes the use of a catalyst to convert synthesis gas to hydrocarbons based on cobalt, ruthenium or iron supported on a mesoporous crystalline aluminosilicate with a particular pore structure.

25 US-A-4 497 903 describes incorporating cobalt into the crystalline layers of an aluminosilicate. The catalyst obtained is active on converting synthesis gas into liquid hydrocarbons principally constituted by branched hydrocarbons with a high octane number.

The above patents concern the stabilisation of supports used to produce catalysts for converting synthesis gas into hydrocarbons. Other prior art patents must also be cited.

30

US-A-4 013 590 describes the stabilisation of oxide supports, in particular alumina, by adding organic silicon compounds, drying and thermal decomposition. The quantities

of silicon added with respect to the alumina correspond to 1 to 6 silicon atoms per square metre. The supports obtained have improved mechanical properties and are used in automobile post combustion.

5 European patent application EP-A-0 0 184 506 describes the manufacture of catalyst supports constituted by alumina agglomerates stabilised by adding silica in an aqueous solution, drying and thermal decomposition, with improved mechanical properties, in particular as regards the formation of fine particles by attrition. Such supports are used in hydrotreatment, hydrocracking, hydrogenation and dehydrogenation of hydrocarbons
10 or other organic compounds.

US-A-5 045 519 describes a process for preparing silica-alumina leading to a high purity product that is thermally stable. It is prepared by hydrolysis of an aluminium alkoxide and simultaneous or successive addition of orthosilicic acid previously purified
15 by ion exchange. The silica-aluminas obtained are used as a support for a desulphurisation catalyst, in DeNO_x catalysis, for oxidation, in hydrocracking, in mild hydrocracking, in automobile exhaust catalysis, and in isomerisation.

The present invention concerns a process for synthesising hydrocarbons from a mixture
20 comprising carbon monoxide and hydrogen, and possibly carbon monoxide, in the presence of a catalyst comprising at least one group VIII metal, preferably cobalt, supported on a particular silica-alumina which will be described below. The catalyst is preferably used in suspension in a liquid phase in a perfectly stirred autoclave type three-phase reactor or slurry bubble column. It is also suitable for use in a fixed bed.

25

The Applicant has discovered that using a silica-alumina support prepared by co-precipitating at least one soluble aluminium compound and at least one silicon compound, washing, drying and calcining at a high temperature for a time sufficient to encourage interactions between the alumina and the silica (Al-O-Si bonds), after
30 impregnation with at least one group VIII metal, preferably cobalt, can produce a catalyst that is particularly active in a process for synthesising hydrocarbons from a mixture comprising carbon monoxide and hydrogen. Further, said catalyst has

improved mechanical properties, in particular when, as is preferable, it is used in suspension in a liquid phase in a three-phase reactor, and it has better resistance to attrition phenomena.

5 The term "co-precipitation" as used by the Applicant means a process in which at least one aluminium compound that is soluble in a neutral or acidic medium as will be described below, and at least one silicon compound as will be described below, are brought into contact, simultaneously or sequentially, in the presence of at least one precipitating and/or co-precipitating compound so as to obtain a mixed phase essentially
10 constituted by hydrated alumina-silica which is optionally homogenised by intense agitation, shearing, colloidal milling or by a combination of these individual operations.

As will be described below, the Applicant distinguishes the processes of true co-precipitation from solutions or by reaction of a true solution and a submicronic colloidal
15 suspension, for example of silicic acid, in the presence of at least one mineral precipitation agent, from sequential co-precipitation processes in which a first aluminium compound that is soluble in an acidic medium is precipitated in the form of a hydroxide, oxohydroxide or a hydroxycarbonate from a water-soluble salt or from an aluminium alkoxide or alcoholate then is mixed with a second silicon compound and,
20 simultaneously or consecutively, is added to at least one precipitating agent such as will be described below. The silicon compound is itself selected from the group formed by silicic acid, Ludox in its ammoniacal form, and quaternary ammonium silicates described in the aforementioned European patent application, used pure or as a mixture. The two above implementations constitute the most well-known co-precipitation
25 procedures.

A third procedure consists of preparing, by precipitation, at least one compound of aluminium, hydroxide, oxohydroxide or hydroxycarbonate then mixing it with at least one silicon compound such as a silicic acid in aqueous solution or in the form of a
30 submicronic colloidal suspension or a hydrosol. The mixture obtained is then homogenised to a micronic scale and preferably a nanometric scale by intense agitation, shearing, colloidal milling or a combination of these individual operations, which are

known to the skilled person. This implementation is assimilated into sequential co-precipitation.

5 The silica-alumina used in the process of the present invention is preferably a silica-alumina that is homogeneous on the micrometric scale and in which the quantity of anionic impurities (for example SO_4^{2-} , Cl^-) and cationic impurities (for example Na^+) is preferably less than 0.1% by weight, more preferably less than 0.05% by weight.

10 The silica-alumina used in the process of the invention is prepared by co-precipitation, as stated above.

By way of example, the silica-alumina support used in the process of the invention can be prepared by true co-precipitation under controlled stationary operating conditions (average pH, concentration, temperature, mean residence time) by reacting a basic
15 silicon-containing solution, for example in the form of sodium silicate, optionally aluminium, for example in the form of sodium aluminate, with an acidic solution containing at least one aluminium salt, for example aluminium sulphate. At least one carbonate, or CO_2 can optionally be added to the reaction medium.

20 After co-precipitation, the support is obtained by filtering and washing, optionally washing with an ammoniacal solution to extract the residual sodium by ion exchange, drying and forming, for example by spray drying then calcining, preferably in air in a rotary oven and at a high temperature, generally in the range about 500°C to about 1200°C , for a time sufficient to encourage the formation of interactions between the
25 alumina and the silica, generally at least 6 hours. These interactions lead to a better mechanical strength of the support and thus of the catalyst used in the process of the invention.

A further method for preparing the silica-alumina of the invention consists of preparing,
30 from a water-soluble alkaline silicate, a solution of silicic acid, hereinafter termed orthosilicic acid (H_2SiO_4 , H_2O) decationised by ion exchange then simultaneously added to a cationic aluminium salt in solution, for example the nitrate, and ammonia

under controlled operating conditions; or adding the orthosilicic acid solution to the cationic aluminium salt in solution and co-precipitating the solution obtained with ammonia under controlled operating conditions, resulting in a homogeneous product. CO₂ can optionally be added to the reaction medium. After filtering and washing,
5 drying with forming and calcining between about 500°C and about 1200°C for at least 6 hours, a silica-alumina support that can be used in the process of the invention is obtained.

A further method for preparing the silica-alumina of the invention consists of
10 precipitating the hydrated alumina as described above, washing it then mixing it with aqueous orthosilicic acid to obtain a suspension, which is then intimately homogenised by intense agitation and shearing. An Ultraturrax turbine or a Staro turbine can be used, or a colloidal mill, for example an IKA colloidal mill. The homogeneous suspension is then spray dried as described above, and calcined between about 500°C and about
15 1200°C for at least 6 hours. A silica-alumina that can be used in the process of the invention is then obtained.

A preferred method, disclosed in US-A-5 045 519, consists of preparing a decationised orthosilicic acid as above then simultaneously adding it to at least one C₂ to C₂₀
20 alkoxide, or to an aluminium trihexanoate, and to demineralised water to cause hydrolysis; or the decationised orthosilicic acid solution can be added to the hydrolysis product of an aluminium alkoxide such as aluminium trihexanoate. After intense homogenisation of the suspension by vigorous stirring or colloidal milling as described above, optional adjustment of the dry matter content by filtering then re-
25 homogenisation, the product is dried and formed, then calcined between about 500°C and about 1200°C for at least 6 hours.

In all of the preparation methods described, during any step of the preparation it may be desirable to add a small proportion of a stabilising element selected from the group
30 formed by lanthanum, praseodymium and neodymium. The stabilising element is preferably added in the form of a soluble salt, for example a nitrate.

Preferably, a soluble salt of at least one stabilising element is added to the aqueous cationic aluminium salt or, as disclosed in US-A-5 045 519, simultaneously or consecutively with bringing the aluminium compound into contact with the orthosilicic acid in an aqueous medium, the orthosilicic acid itself being added simultaneously or
5 consecutively with hydrolysis of at least one aluminium alkoxide.

The alumina precursors used in the present invention are thus distinguished from those cited in the prior art by the following characteristics:

10 They are entirely soluble in an aqueous medium: cationic aluminium salts, for example the nitrate, or in an organic medium, for example: aluminium hexanoate in a hexanol medium.

They are soluble in an acid medium, and are constituted by at least one alumina
15 hydrogel and/or alcogel such as aluminium hydroxides or oxohydroxides for example hydrated aluminas, such as the microcrystalline or amorphous trihydroxide, pseudoboehmite, boehmite, bayerite, hydrargillite, diaspore; or by at least one aluminium hydroxycarbonate. The term "soluble in an acid medium" as used by the Applicant means that bringing them into contact before adding any silicon, immediately
20 after co-precipitation and washing, with an acid solution, for example sulphuric acid or nitric acid, causes complete dissolution or, if they are essentially crystalline, the formation of a submicronic hydrosol of boehmite in which most of the alumina is clearly dissolved. This dissolving property is a required property of the invention, and is applicable to alumina hydrogels or alcogels before adding silicon.

25

They are only formed after being brought into contact with at least one silica compound and optional other metals as will be described below.

They are distinguished from activated aluminas such as gamma, delta, theta, eta, pure
30 alpha aluminas or mixtures thereof, which are at most partially soluble in a neutral aqueous medium or preferably an acidic medium as disclosed in the prior art cited above and which are formed prior to addition of silicon when they are then

supplemented with cobalt and used for synthesising hydrocarbons from synthesis gas. Further, in this case, which does not form part of the present invention, the required property is minimal dissolution of the support.

- 5 The silica-alumina supports used in the present invention preferably contain between 0.5% and 30% by weight of silica, more preferably between 1% and 20% by weight, still more preferably between 1.4% and 15% by weight of silica with respect to the anhydrous product.
- 10 They can also contain 0.1% to 5% by weight, preferably 0.5% to 2% by weight, of at least one oxide M_2O_3 of at least one metal M selected from the group formed by lanthanum, praseodymium and neodymium.

The support is preferably formed into a fine calibrated powder with a grain size of 800
15 microns (μm) or less, preferably in the range 10 to 500 μm , more preferably in the range 10 to 300 μm , still more preferably in the range 20 to 150 μm , for optimum use in the presence of a liquid phase. The single drying-plus-forming step is preferably carried out by spray drying, to obtain substantially spherical microbeads with a size of less than about 800 μm .

20

After drying, the product is calcined, for example in air and in a rotary oven at a temperature in the range about 500°C to about 1200°C, preferably in the range 550°C to 1200°C, more preferably in the range 700°C to 1200°C, highly preferably in the range 800°C to 1100°C, and for a time sufficient to bring the specific surface area to less than
25 260 m²/g, preferably less than 220 m²/g, more preferably to a specific surface area in the range 130 to 200 m²/g, and highly preferably in the range 130 to 190 m²/g. Said calcining step generally lasts at least 6 hours, preferably at least 10 hours, more preferably at least 15 hours. As an example, said silica-alumina can be calcined for 12 hours at 1050°C.

30

It is also possible to commence calcining at low temperature, i.e., at a temperature in the range 350°C to 550°C for at least 1 hour, preferably at least 3 hours, then to raise the temperature to a temperature in the range about 500°C to about 1200°C.

- 5 In a further implementation, the support is calcined firstly at 550°C for three hours then treated in an air/H₂O mixture at 800°C for 24 hours, to obtain the required specific surface area.

- 10 In a further variation, the support is in the form of spheres or extrudates with an equivalent diameter in the range 2 to 10 mm, for use in a fixed bed.

- The catalyst supports for use in the process of the present invention have micronic homogeneity (i.e., on the micron scale), determined by microanalysis using a Castaing microprobe, such that the Si/Al atomic ratio, measured locally in several sections of the support particles, does not fluctuate by more than 20% around the mean value.
- 15

Preferably, the supports resulting in the catalysts used in the process of the invention have a "nanometric" homogeneity, i.e., on the nanometre scale.

- 20 One method that can be used to characterize the supports, and in particular to determine their homogeneity, is the transmission electron microscope (TEM). To this end, an electron microscope is used (JEOL 2010 or Philips Tecnai20F, with optional scanning) provided with an energy dispersion spectrometer (EDS) for X ray analysis (for example a Tracor or an Edax). The EDS detector must allow light element detection. The combination of these two tools, TEM and EDS, combines imagery and local chemical analysis with good spatial resolution.
- 25

- For this type of analysis, the samples are finely dry ground in a mortar; the powder is then incorporated into a resin to produce ultrafine sections about 70 nanometres (nm) thick.
- 30 These sections are collected on copper screens coated with an amorphous perforated carbon film, and acting as a support. They are then introduced into the microscope for observation and analysis under high vacuum. The image allows the sample zones to be

readily distinguished from the resin zones. A certain number of analyses, a minimum of 10, preferably in the range 15 to 30, are then carried out on different zones of the incorporated sample. The diameter of the electron beam for analysing the zones (approximately determining the size of the analysed zones) is a maximum of 50 nm, preferably 20 nm, more preferably 10, 5, 2 or 1 nm in diameter. In scanning mode, the analysed zone will be a function of the size of the scanned zone and not the size of the beam, which is generally reduced.

Semi-quantitative treatment of the X ray spectra recovered using the EDS spectrometer can provide the relative concentration of Al and Si (in atomic %) and the ratio Si/Al for each of the zones analysed. The mean ratio, Si/Al_m , can be calculated, along with the standard deviation σ of this set of measurements.

The process of the present invention uses catalysts wherein the relative standard deviation σ (with respect to the value Si/Al_m) is less than 30%, preferably 20%, for an overall Si/Al ratio that is preferably in the range 0.1 to 10. This overall ratio can be measured by other techniques that are routinely used for this type of analysis (X ray fluorescence, for example).

The catalyst used in the process of the invention is constituted by at least one element from group VIII (element selected from elements from groups 8, 9 and 10 in the new periodic table) supported on a silica-alumina with the characteristics described above, and prepared by co-precipitation.

The element from group VIII of the periodic table is preferably selected from iron, cobalt and ruthenium. More preferably, the group VIII metal is cobalt.

One technique for preparing the catalyst which is particularly suitable for carrying out the process of the invention is impregnation of an aqueous solution of a precursor of the metal from group VIII of the periodic table, preferably cobalt, for example an aqueous solution of salts such as cobalt nitrates. The weight content of the group VIII metal with respect to

the total catalyst weight is generally in the range 0.1% to 50%, preferably in the range 1% to 30%.

5 The catalyst can also contain at least one additional element, for example an activity promoter, for example at least one element selected from the group formed by ruthenium, molybdenum and tantalum, or reducibility promoters such as platinum, palladium or ruthenium. The amount by weight of additional element with respect to the total catalyst weight is generally in the range 0.01% to 5%. These additional elements are preferably introduced at the same time as the group VIII metal or, in a preferred variation, in at least
10 one subsequent step.

In a particular implementation of the invention, the catalyst contains both cobalt and ruthenium. In a further particular implementation of the invention, the catalyst contains cobalt and tantalum.

15

The mechanical strength of the catalyst of the invention is improved with respect to a catalyst comprising a support constituted solely by alumina or silica, or titanium dioxide.

20 The mechanical strength of the catalyst of the invention can be determined by measuring the change in the particle size at the end of a set test period during use of a three-phase reactor.

25 The catalysts so prepared result in particularly stable performances in Fischer-Tropsch synthesis and to a conversion of synthesis gas into a mixture of linear and saturated hydrocarbons containing at least 50% by weight of C₅+ hydrocarbons and less than 20% of methane with respect to the total hydrocarbons formed.

The following conditions are normally employed for said catalysts when synthesising hydrocarbons:

30

The catalyst comprising at least one group VIII metal impregnated on the silica-alumina support described above is dried then calcined. The catalyst is then pre-reduced using at

least one reducing compound, for example selected from the group formed by hydrogen, carbon monoxide and formic acid, optionally mixed with an inert gas, for example nitrogen, in a reducing compound/(reducing compound + inert gas) mole ratio in the range 0.001:1 to 1:1.

5

Reduction can be carried out in the gas phase at a temperature in the range 100°C to 600°C, preferably in the range 150°C to 400°C, at a pressure in the range 0.1 to 10 MPa and at an hourly space velocity in the range 100 to 40000 volumes of mixture per volume of catalyst per hour.

10

This reduction can also be carried out in the liquid phase, under the same operating conditions as in the gas phase, the catalyst then being suspended in an inert liquid phase (also known as the solvent), for example a paraffin cut comprising at least one hydrocarbon containing at least 5, preferably at least 10 carbon atoms per molecule.

15

When the catalyst is used in a three-phase reactor, it may be advantageous to use, as is preferable, the same inert solvent as that used during the reaction. Highly preferably, a paraffin cut from the Fischer-Tropsch process is used, for example a kerosene or gas oil cut. Preferably, this reduction is carried out in situ, i.e., in the reactor that is then used to carry out the Fischer-Tropsch synthesis.

20

The catalyst used in the process of the invention can also be reduced ex situ or offsite, i.e., not in the Fischer-Tropsch synthesis reactor, or even outside the industrial site carrying out the process. Reduction can then optionally be carried out by an enterprise accustomed to carrying out offsite treatments.

25

In such a case, the catalyst is reduced under the operating conditions described above. After reducing and cooling the reduced catalyst to at least 100°C, said catalyst is preferably mixed, in an amount of 10% to 80% by weight, with solid paraffin waxes at ambient temperature and pre-heated to liquefy the waxes. Preferably, paraffin waxes from a Fischer-Tropsch process are used. After mixing, the suspension obtained is drop coagulated by projecting onto a support belt followed by cooling. The product obtained

30

is in the form of grains with an equivalent diameter (diameter of the sphere with a equivalent volume) in the range about 5 to about 20 mm in diameter. These catalyst grains can be charged directly into the Fischer-Tropsch reactor.

- 5 The conversion of synthesis gas to hydrocarbons is then carried out under a total pressure that is normally in the range 0.1 to 15 MPa, preferably in the range 1 to 10 MPa; the temperature is generally in the range 150°C to 350°C, preferably in the range 170°C to 300°C. The hourly space velocity is normally in the range 100 to 20000 volumes of synthesis gas per volume of catalyst per hour (h^{-1}), preferably in the range
10 200 to 10000 h^{-1} , more preferably in the range 400 to 5000 h^{-1} , and the H_2/CO ratio in the synthesis gas is normally in the range 1:2 to 5:1, preferably in the range 1.2:1 to 2.5:1.

The catalyst may be used in the form of a fine calibrated powder with a grain size of
15 less than 800 microns (μm), preferably in the range 10 to 500 μm , more preferably in the range 10 to 300 μm , highly preferably in the range 20 to 150 μm , and still more preferably in the range 20 to 120 μm , when it is used in suspension in a liquid phase. It can also be used in the form of particles with an equivalent diameter in the range about 2 to 10 mm, preferably in the range 3 to 8 mm, when used in a fixed bed.

20

The process of the present invention can be used with said catalyst disposed in a fixed bed. In such a process, the reaction takes place in the gas phase. The mechanical strength of the catalyst described above is sufficiently high for it to be manipulated and charged into such a reactor without risk of disintegration. The process of the invention
25 can also, as is preferable, be carried out in a three-phase reactor in which the catalyst is in suspension in an inert liquid phase (solvent). As an example, a perfectly stirred reactor such as an autoclave or a bubble column type three-phase reactor (also known as a slurry bubble column) can be used.

- 30 The catalyst is advantageously used in a three-phase reactor, preferably a slurry bubble column, as this type of operation enables:

- optimum use of the performances of the catalyst (activity and selectivity), by limiting intra-granular diffusion phenomena;
- substantial limitation of thermal effects in the catalyst grain, which is surrounded by a liquid phase.

5

This type of implementation requires that the catalyst and reaction products be separated.

Under these conditions, the catalyst used in the process of the invention has improved mechanical properties, which leads to optimum separation of the catalyst and products, and an improved service life. Said catalyst has an improved attrition resistance, and thus a substantial reduction in the amount of fines formed during use with a three-phase reactor. One possible explanation for this improvement is the presence of more substantial and a greater number of interactions between the alumina and the silica in the silica-alumina prepared by co-precipitation.

15

In summary, the invention concerns a process for synthesising hydrocarbons from a mixture comprising carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst comprising at least one group VIII metal supported on a silica-alumina prepared by co-precipitating and calcining at a temperature in the range from about 500°C to about 1200°C for at least 6 hours such that said silica-alumina has a specific surface area of less than 260 m²/g.

20

In a preferred implementation, the silica-alumina is calcined at a temperature in the range 700°C to 1200°C for at least 10 hours. In a further preferred implementation, the silica-alumina is initially calcined at a temperature in the range about 350°C to about 550°C for at least 1 hour, then at a temperature in the range about 500°C to about 1200°C for at least 6 hours.

25

Preferably, the silica-alumina is homogeneous on the micrometre scale, and more preferably, the amount of anionic and cationic impurities is less than 0.1% by weight.

30

Preferably, the silica-alumina contains 0.5% to 30% by weight of silica with respect to the anhydrous product, and the group VIII metal content is in the range 0.1% to 50% by weight. The group VIII metal is preferably cobalt.

- 5 The catalyst for the process of the invention can optionally also contain at least one additional element selected from the group formed by: ruthenium, molybdenum, tantalum, platinum and palladium. It can also contain 0.1% to 5% by weight of at least one oxide M_2O_3 of at least one metal M selected from the group formed by lanthanum, praseodymium and neodymium.

10

Preferably, the catalyst is used in suspension in a liquid phase, in a three-phase reactor, generally in the form of a powder with a grain size of less than 800 microns. Said catalyst can, however, be used in a fixed bed in the form of particles with an equivalent diameter in the range 2 to 10 mm.

15

The following examples illustrate the invention.

EXAMPLE 1 (in accordance with the invention): Catalyst A

- 20 Catalyst A, $Co/SiO_2-Al_2O_3$, was prepared by impregnating cobalt nitrate into a silica-alumina powder. The silica-alumina was first prepared by co-precipitation of sodium silicate, sodium aluminate, aluminium sulphate and sulphuric acid so as to obtain a final composition with $SiO_2/Al_2O_3 = 5/95$, and a specific surface area of $220\text{ m}^2/\text{g}$ after calcining for 6 hours at 600°C . The suspension obtained was spray dried and the
25 support obtained was in the form of a powder with a grain size in the range 20 to 150 microns.

The catalyst from the impregnation step was dried and calcined at 400°C for 2 hours.

The cobalt metal content was 13% by weight.

- 30 **EXAMPLE 2 (in accordance with the invention): Catalyst B**

Catalyst B, $Co/SiO_2-Al_2O_3$, was prepared by impregnating cobalt nitrate into a silica-alumina prepared by co-precipitation of a mixture of silicic acid H_2SiO_4 and aluminium

nitrate, to which ammonia had been added. After spray drying, the support obtained was in the form of 40 to 120 micron microspheres.

After calcining at 700°C for 6 hours, the silica-alumina composition $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was 10/95 and the specific surface area was 170 m^2/g .

- 5 The catalyst from the impregnation step was dried and calcined at 400°C for 2 hours. The cobalt metal content was 12.5% by weight.

EXAMPLE 3 (in accordance with the invention): Catalyst C

- 10 Catalyst C, $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, was prepared by impregnating cobalt nitrate into a Siralox 5 type silica-alumina (sold by Condea) prepared by adding silicic acid to a hydrolysed aluminium alkoxide. The support obtained was calcined at 100°C for 12 h, its specific surface area was 150 m^2/g and its SiO_2 weight content was 5%. The infrared spectrum of the hydroxyls obtained after pelletisation of the support alone and vacuum treatment
- 15 at 500°C showed the presence of a band at 3750 cm^{-1} relative to SiOH to which was added a large peak between 3750 and 3725 cm^{-1} relative to Al-OH , with a lower intensity.

The catalyst from the impregnation step was dried and calcined at 400°C for 2 hours. The cobalt metal content was 12.5% by weight.

20

EXAMPLE 4 (in accordance with the invention): Catalyst D

- A catalyst D was prepared in the same manner as catalyst C; lanthanum nitrate was added at the same time as the silicic acid to obtain a catalyst containing 12% by weight
- 25 of cobalt on a support constituted by 2% by weight of lanthanum oxide, 5% by weight of silica and 93% by weight of alumina. Its specific surface area was 145 m^2/g after calcining for 2 hours at 400°C.

EXAMPLE 5 (comparative): Catalyst E

A catalyst E, Co/Al₂O₃, was prepared by impregnating cobalt nitrate into a Puralox Scca 5-170 alumina powder with a specific surface area of 180 m²/g. This support was in the form of microspheres with a grain size in the range 20 to 150 microns.

The catalyst from the impregnation step was dried and calcined at 400°C for 2 hours.

The final cobalt metal content was 12.5% by weight.

EXAMPLE 6 (comparative): Catalyst F

10

A catalyst F was prepared using the following steps in succession:

1. Impregnation of TEOS (tetraethoxysilane) into puralox scca 5-170 microspheres with a specific surface area of 180 m²/g, using the method described by B. BEGUIN, E. GARBOWSKI and M. PRIMET in "Journal of Catalysis", page 595, volume 127, 1991;
 2. Calcining at 500°C for 2 hours;
 3. Impregnating with cobalt nitrate, drying and calcining at 400°C for 2 hours.
- The infrared spectrum of the hydroxyls obtained after pelletisation of the modified support alone and vacuum treatment at 500°C showed only the presence of a hydroxyl band at 3745 cm⁻¹ relative to SiOH; the alumina hydroxyl bands at 3760, 3730, 3685 and 3580 cm⁻¹ had disappeared.
- Catalyst F contained 13% by weight of cobalt and 3% by weight of silica on a support constituted by alumina.

EXAMPLE 7 (comparative): Catalyst G

25

Catalyst G, Co/SiO₂-Al₂O₃, was prepared by impregnating cobalt nitrate into a silica-alumina powder.

The silica-alumina was prepared by adding silicic acid to an alumina gel obtained by hydrolysis of an aluminium alkoxide.

30

The support obtained was calcined at 500°C for 4 hours; its specific surface area was 410 m²/g and it comprised 20% by weight of silica and 80% by weight of alumina.

The catalyst obtained after impregnating with the cobalt nitrate was dried then calcined at 400°C for 2 hours.

The cobalt content of the catalyst was 13% by weight.

5 **EXAMPLE 7 bis** (comparative): catalyst H

A catalyst H, Co/SiO₂-Al₂O₃, was prepared by impregnating cobalt nitrate into a calibrated silica-alumina powder.

10 The silica alumina powder was obtained by precipitating hydrargillite in an alkaline medium, washing in the presence of ammonia until intense dealkalinisation then intimate mixing by passage through an IKA colloidal mill in the presence of CO₂ with a solution of orthosilicic acid itself obtained by decationisation of a solution of alkaline silicate, to obtain a homogeneous suspension which was then spray dried then calcined at 1100°C for 6 hours. A silica-alumina was obtained with a specific surface area of
15 170 m²/g.

The support was then impregnated with cobalt nitrate, dried at 120°C for 6 hours, and calcined at 400°C in nitrogen for 3 hours.

Catalyst H contains 12.8% by weight of cobalt and 7% by weight of silica on a support constituted by silica-alumina.

20

EXAMPLE 7 ter: Comparative dissolution tests

10.2 grams of alumina Al₂O₃ in the form of the hydrate Al(OH)₃ with a hydrargillite structure prepared in accordance with Example 7 bis was brought into contact for 2
25 hours at 80°C then 110°C with 60 millilitres of an aqueous solution of sulphuric acid containing 80 grams of pure acid. At the end of 2 hours, the hydrated alumina had completely dissolved and formed a clear solution of aluminium sulphate.

Separately, 10.2 grams of alumina Al₂O₃ in the form of Puralox SCCA-5-170 used in comparative example 6 was brought into contact for 2 hours at 80°C then 110°C with
30 60 millilitres of an aqueous sulphuric acid solution containing 80 grams of pure acid. At the end of 2 hours, the supernatant liquid was filtered. The total quantity of aluminium in the filtrate expressed, in terms of the alumina, was less than 0.5 grams.

It then appears that under operating conditions in which the activated alumina used in comparative example 6 was partially soluble, the alumina hydrates or gels as cited in the present invention were completely soluble.

5 **EXAMPLE 8: Catalytic tests in a fixed bed reactor**

Catalysts A to F, the preparations of which were described in Examples 1 to 6, were tested in a gas phase fixed bed in a unit functioning continuously and operating with 20 cm³ of catalyst. The catalysts were initially reduced in situ at 350°C for 12 hours in a mixture of hydrogen and nitrogen containing 30% hydrogen, then for 12 hours in pure
10 hydrogen.

The catalyst test conditions were as follows:

- T, °C = 220°C;
- Pressure = 2 MPa;
- hourly space velocity (HSV) = 1500 h⁻¹;
- 15 • H₂/CO mole ratio = 2/1

TABLE 1: Conversion of synthesis gas into hydrocarbons

Catalyst	CO conv (% vol after 100 h)	Distribution of products formed (weight %)	
		C1	C5+
A (invention)	65	12	77
B (invention)	65	13	75
C (invention)	62	10	76
D (invention)	62	9	79
E (comparative)	68	16	54
F (comparative)	68	21	64.5

The results of Table 1 show that the selectivity of the process of the invention, in the
20 presence of catalyst A, B or C supported on an amorphous silica-alumina, is improved for heavy products for a substantially equivalent conversion.

EXAMPLE 9: Catalytic tests in a three-phase reactor

Catalysts A to G described in Examples 1 to 8 above were tested in a perfectly stirred three-phase reactor functioning continuously and operating with a concentration of 10% (molar) of catalyst in suspension.

The catalyst test conditions were as follows:

- $T, ^\circ\text{C} = 230^\circ\text{C};$
- Pressure = 2 MPa;
- hourly space velocity (HSV) = $1000 \text{ h}^{-1};$
- H_2/CO mole ratio = 2/1

TABLE 2: Conversion of synthesis gas into hydrocarbons

Catalyst	CO conv (% vol after 100 h)	Distribution of products formed (weight %)	
		C1	C5+
A (invention)	55	9	78
B (invention)	55	10	77
C (invention)	53	9	77
D (invention)	53	8	77
E (comparative)	50	11	64
F (comparative)	49	12	66
G (comparative)	50	15	63

The results of Table 2 show that the catalysts of the invention (A to D) have improved conversion and selectivity for heavy products with respect to comparative catalysts E, F and G.

After 500 hours of test, the mechanical strength of catalysts A to F were evaluated by measuring the grain size of the catalysts obtained after separating the reaction products. Table 3 below shows the % of catalyst particles with a size of less than 20 microns formed when testing catalysts A to G.

TABLE 3: Attrition resistance

Catalyst	% of particles less than 20 microns
A (invention)	5
B (invention)	3
C (invention)	4
D (invention)	4
E (comparative)	10
F (comparative)	9
G (comparative)	9
H (invention)	3.5

The mechanical strength of the catalysts used in the process of the invention (A to D and H) was substantially higher compared with catalysts E, F and G.

5

EXAMPLE 10:

Catalysts A and E described in Examples 1 and 5 above were used in an apparatus comprising (see Figure 1):

- 10 • a slurry bubble column with an internal diameter of 50 mm and a height of 1500 mm;
- a synthesis gas inlet pipe at the base of the column;
- a suspension withdrawal pipe above the liquid level;
- a suspension re-injection pipe at the base of the column;
- 15 • a circulation loop comprising a degasser, a settler and a pump.

Catalyst A, introduced into the column in an amount of 500 g in 1.5 l of n-C18 paraffin, was used under the following conditions:

Feed flow rate: 1 m³/h of a CO:H₂ mixture (mole ratio 1:2);

T = 220°C;

20

P = 2 MPa.

The CO conversion was 72%; the C5+ selectivity was 77% by weight. The catalyst was separated from the products using a settler; the catalyst content in the liquid was less

than 250 ppm by weight, i.e., about 33 ppm of cobalt, which required very simple filtration, without the need for recycling the very small quantities of catalyst filtered towards the reactor.

5 Catalyst E, used under the same conditions as those used for A, produced a CO conversion of 65% and a C5+ selectivity of 76%. Settling in the same apparatus left 0.15% by weight of catalyst in the liquid, i.e., about 180 ppm of cobalt, which necessitated a subsequent more complex filtration and recycling of the separated catalyst to the reactor.

10 The process of the invention carried out using catalyst A thus led to improved performances and easier separation of the catalyst with respect to catalyst E, with no substantial loss of cobalt.

CLAIMS

1. A process for synthesising hydrocarbons from a mixture comprising carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst comprising at least one group VIII metal supported on a silica-alumina prepared by co-precipitating and calcining at a temperature in the range from about 500°C to about 1200°C for at least 6 hours such that said silica-alumina has a specific surface area of less than 260 m²/g.
2. A process according to claim 1, in which the silica alumina support is prepared by bringing at least two solutions into contact under controlled operating conditions and co-precipitation, drying with forming then calcining.
3. A process according to claim 1, in which the silica alumina support is prepared by precipitation of an alumina hydrogel then in which the mixed silica alumina hydrogel is obtained by adding a solution of silicic acid, intense homogenisation by vigorous stirring, shearing, colloidal milling, drying with forming then calcining.
4. A process according to claim 1, in which in a first stage, an aqueous solution of silicic acid is prepared by decationisation of a water-soluble alkaline silicate, then in which this solution is brought into contact with an aqueous solution containing at least one cationic aluminium salt, and in which the aqueous solution obtained is co-precipitated with ammonia under controlled operating conditions.
5. A process according to claim 1, in which in a first stage, an aqueous solution of silicic acid is prepared by decationisation of a water-soluble alkaline silicate, then in which this solution is simultaneously brought into contact with a non aqueous solution of at least one aluminium alkoxide and with water, under controlled operating conditions, to hydrolyse said alkoxide by incorporating the silica simultaneously therein, then in which the aqueous suspension obtained is homogenised by intense agitation, then dried and formed by spray drying.
6. A process according to claim 1, in which in a first stage, an aqueous solution of silicic acid is prepared by decationisation of a water-soluble alkaline silicate, then in which this solution is brought into contact with the hydrolysis product of

at least one aluminium alkoxide, and in which the aqueous suspension obtained is homogenised by intense agitation, then dried and formed by spray drying.

7. A process according to any one of claims 3 to 6, in which homogenisation is carried out by ultramilling in a colloidal mill.
- 5 8. A process according to any one of claims 1 to 7, in which the silica-alumina is calcined at a temperature in the range 700°C to 1200°C for at least 10 hours.
9. A process according to any one of claims 1 to 8, in which the silica-alumina is initially calcined at a temperature in the range of 350°C to 550°C for at least 1 hour, then at a temperature in the range of about 500°C to about 1200°C for at
10 least 6 hours.
10. A process according to any one of claims 1 to 9, in which the silica-alumina is homogeneous on the micrometre scale.
11. A process according to any one of claims 1 to 10, in which the silica-alumina is homogeneous on the nanometre scale.
- 15 12. A process according to any one of claims 1 to 11, in which the amount of anionic and cationic impurities is less than 0.1% by weight.
13. A process according to any one of claims 1 to 12, in which the silica-alumina contains 0.5% to 30% by weight of silica with respect to the anhydrous product.
14. A process according to any one of claims 1 to 13, in which the group VIII metal
20 content is in the range 0.1% to 50% by weight.
15. A process according to any one of claims 1 to 14, in which the group VIII metal is cobalt.
16. A process according to any one of claims 1 to 15, in which the catalyst contains at least one additional element selected from the group formed by: ruthenium,
25 molybdenum, tantalum, platinum and palladium.
17. A process according to any one of claims 1 to 16, in which the catalyst further contains 0.1% to 5% by weight of at least one oxide M_2O_3 of at least one metal M selected from the group formed by lanthanum, praseodymium and neodymium.
- 30 18. A process according to any one of claims 1 to 17, in which the catalyst is used in suspension in a liquid phase, in a three-phase reactor.

19. A process according to claim 18, in which said catalyst is in the form of a powder with a grain size of less than 800 microns.
 20. A process according to any one of claims 1 to 17, in which the catalyst is used in a fixed bed in the form of particles with an equivalent diameter in the range 2 to 10 mm.
- 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.